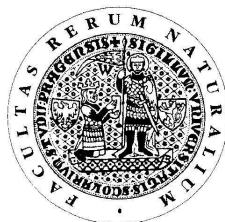


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Anna Vošmiková

VLIV RUŠIVÝCH PRVKŮ PŘI ELEKTROCHEMICKÉM
GENEROVÁNÍ SELENOVODÍKU

Influence of interfering elements on the electrochemical
selenium hydride generation

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne

podpis

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat RNDr. Jakubovi Hraníčkoví, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce a vstřícnou pomoc při psaní tohoto textu. Dále bych chtěla poděkovat celé mé rodině za podporu při studiu. Také bych tuto práci s láskou věnovala na památku Anny Sahulové.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem vybraných hydridotvorných prvků (As, Sb), přechodných kovů (Ni, Cu, Zn), aniontů (Cl^- , NO_3^- , SO_4^-) a kationtů (Ca^{2+} , Na^+), na signál analytu během elektrochemického generování selenovodíku. Stanovovaný analyt byl v elektrolytické cele převeden na těkavou sloučeninu a následně atomizován v křemenném atomizátoru umístěném v optické ose atomového absorpčního spektrometru, který byl použit jako detekční technika. Pro srovnání interferencí jednotlivých prvků bylo použito i chemické generování. Největší vliv na potlačení signálu byl pozorován u hydridotvorných prvků. Při vyšších koncentracích interferujícího hydridotvorného prvku (1 mg/L) byl signál potlačen téměř ze 100 %. Z přechodných kovů nejvíce ovlivnil velikost signálu nikl a měď. Studované anionty a kationty se na potlačení signálu výrazně neprojevily, u vápenatých a sodných iontů nebyl pozorován žádný vliv na snížení signálu při elektrochemickém generování selenovodíku.

Předmětová hesla:

Analytická chemie, spektrometrie

Klíčová slova:

Interference, elektrochemické generování hydridů, atomová absorpční spektrometrie, selenovodík, tubulární elektrolytická cela

Abstract

This work is focused on the influence study of selected hydride forming elements (As, Sb), transition metals (Ni, Cu, Zn), anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^-) and cations (Ca^{2+} , Na^+), on the electrochemical hydride generation of selenium hydride. The analyte was converted to the volatile form and consequently atomized in a quartz tube atomizer. Atomic absorption spectrometer was used as a detection technique. For comparison, the same interference study was used to investigate for chemical hydride generation. The biggest influence on the analytical signal suppression was observed for other hydride forming elements at higher concentration (from 1mg/L of interfering elements the signal was suppressed by nearly 100 %). The transition elements nickel and copper suppressed the analyte signal significantly. Neither selected anions nor cations suppress the signal significantly. No effect on the analytical signal was observed when the sodium and calcium were tested at different concentration.

Subjects:

Analytical chemistry, spectrometry

Key words:

Interferences, electrochemical hydride generation, atomic absorption spectrometry, selenium hydride, tubular electrolytic cell

1. ÚVOD	- 9 -
2. TEORETICKÁ ČÁST	- 10 -
2.1. HISTORIE	- 10 -
2.2. ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS).....	- 10 -
2.2.1. Atomový absorpční spektrometr	- 11 -
2.2.2. Zdroj primárního záření.....	- 11 -
2.3. ABSORPČNÍ PROSTŘEDÍ.....	- 12 -
2.4. INTERFERENCE	- 14 -
2.5. GENEROVÁNÍ HYDRIDŮ	- 14 -
2.5.1. Chemické generování těkavých hydridů	- 15 -
2.5.2. Elektrochemické generování těkavých hydridů	- 15 -
2.6. ELEKTROCHEMICKÝ GENERÁTOR TĚKAVÉ SLOUČENINY.....	- 15 -
2.7. SOUČASNÝ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY	- 16 -
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 18 -
3.1. POUŽITÉ PŘÍSTROJE A VYBAVENÍ.....	- 18 -
3.2. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	- 18 -
3.3. TUBULÁRNÍ ELEKTROLYTICKÁ CELA.....	- 19 -
3.4. POPIS APARATURY PRO ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ.....	- 20 -
3.5. POPIS APARATURY PRO CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ.....	- 21 -
3.6. PŘÍPRAVA ROZTOKŮ PRO INTERFERENCEČNÍ STUDII.....	- 21 -
3.7. STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	- 22 -
4. VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE.....	- 23 -
4.1. AKTIVACE ELEKTROLYTICKÉ CELY.....	- 23 -
4.2. OPTIMALIZACE PARAMETRŮ.....	- 23 -
4.2.1. Průtoková rychlost nosného plynu	- 24 -
4.2.2. Průtoková rychlost elektrolytů	- 25 -
4.2.3. Elektrický proud	- 26 -

4.2.4.	Časová stabilita signálu	- 27 -
4.3.	ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY STANOVENÍ SELENU.....	- 28 -
4.3.1.	Měření interferencí	- 28 -
4.3.2.	Interference antimonu.....	- 29 -
4.3.3.	Interference arsenu	- 30 -
4.3.4.	Interference niklu.....	- 31 -
4.3.5.	Interference mědi.....	- 32 -
4.3.6.	Interference zinku	- 34 -
4.3.7.	Interference síranů	- 35 -
4.3.8.	Interference chloridů	- 35 -
4.3.9.	Interference dusičnanů.....	- 36 -
4.3.10.	Interference sodíku a vápníku	- 37 -
4.4.	POROVNÁNÍ INTERFERENČNÍCH VLIVŮ	- 38 -
5.	ZÁVĚR	- 40 -
6.	LITERATURA.....	- 41 -

Seznam použitých zkratk a symbolů

A	absorbance, ampér
AAS	atomová absorpční spektrometrie (Atomic Absorption Spectrometry)
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie (Atom Fluorescence Spectrometry)
c	koncentrace [mol L^{-1}]
c_A	koncentrace anolytu [mol L^{-1}]
c_k	koncentrace anolytu [mol L^{-1}]
d	průměr [mm]
EcHG	elektrochemické generování hydridů (Electrochemical Hydride Generation)
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou (bezplamennou) atomizací (Electrothermal Atomisation – Atomic Absorption Spectrometry)
F-AAS	atomová absorpční spektrometrie s atomizací plamenem (Flame – Atomic Absorption Spectrometry)
CFA	kontinuální průtoková analýza (Continuous Flow Analysis)
FIA	průtoková injekční analýza (Flow Injection Analysis)
h	Planckova konstanta
HG	generování hydridů (Hydride Generation)
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie (High Performance Liquid Chromatography)
CHG	chemické generování hydridů (Chemical Hydride Generation)
I	generační proud [A]
ICP-MS	indukčně vázaná plazma (Inductively Coupled Plasma)
QT-AAS	atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem (Atomic Absorption Spectrometry with Quartz Tube)
R	rozpětí naměřených hodnot
s_r	směrodatná odchylka
t	čas [s]
v	průtoková rychlost [mL min^{-1}]
v_{Ar}	průtoková rychlost nosného plynu (argon) [mL min^{-1}]
v_{el}	průtoková rychlost elektrolytu [mL min^{-1}]
λ	vlnová délka [nm]
ν	frekvence

1. ÚVOD

Generování těkavých sloučenin je metoda používaná pro stanovení prvků po převedení do plynné fáze jako alternativa k ostatním metodám stanovení analytů v kapalných vzorcích v oblasti analytické atomové spektrometrie. Tato metoda je vhodná především pro stanovení rtuti a hydridotvorných prvků (arsen, antimon, selen, bismut, germanium, olovo, telur, a cín)¹. Existují i práce zabývající se stanovením méně běžných prvků touto metodou^{2,3}. Proces analýzy zahrnuje redukci analytu, jeho převedení na těkavou sloučeninu a následné oddělení analytu od kapalné matrice vzorku. V následujícím kroku je analyt transportován do detektoru, kde dochází k jeho detekci (stanovení).

Hlavním cílem předkládané práce byla studie vlivu vybraných prvků (interferentů) na získaný signál při stanovení selenu metodou elektrochemického generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem. Jako interferenty byly voleny jednak ostatní významné hydridotvorné prvky (As, Sb), jednak běžně se vyskytující kationty a anionty a významné přechodné kovy v matricích pitných a povrchových vod.

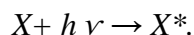
2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Historie

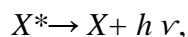
Nejstarší poznatky o absorpci světla vychází z doby okolo roku 400 př.n.l., kdy proběhly první pokusy s pozorováním rozptylu světla na hranolu. V dalších obdobích byl studován především odraz a lom světla. V roce 1600 byl na základě získaných zkušeností v Holandsku sestaven první dalekohled. Dále Newton provedl celou řadu experimentů, aby získal celé barevné spektrum^{4,5}. V roce 1848 Foucault pozorováním atomové emise sodíku zjistil, že sodík emitující světlo o určité vlnové délce je schopen stejnou vlnovou délku absorbovat. Zákon, kterým se řídí celá atomová absorpční spektrometrie, zformuloval v 19. stol. Kirchhoff; „Hmota pohlcuje světlo na stejné vlnové délce, při které světlo vyzařuje“. Woodson byl první, kdo použil tohoto základního principu při detekci rtuti. Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (F-AAS) byla zavedena do laboratorní praxe v 50. letech 20. století, kdy Walsh publikoval práci ve vědeckém časopise *Spectrochimica acta* pod názvem „*The application of atomic absorption spectra to chemical analyst*“⁶. Postupem času byla tato metoda dále upravována tak, aby byla široce využitelná pro stanovení většiny prvků periodické soustavy. V následujících letech se postupně vyvíjely jednotlivé způsoby atomizace vhodné pro různé prvky na různých koncentračních úrovních.

2.2. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie je založena na měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Převedení analytu na volné atomy se nazývá atomizace. Atomizaci lze provést dodáním energie, nejčastěji ve formě tepla. Běžně používané techniky atomizace jsou uvedeny dále. Elektrony v atomu v základním stavu jsou excitovány do vyššího energetického stavu E_m díky absorpci fotonů elektromagnetického záření, kdy dojde k interakci atomu X se zářením o energii $h\nu$ za vzniku excitované formy atomu X^* ;



Excitovaný atom je velmi nestabilní a má sklon rychle se vrátit do svého základního stavu. Do nižšího (nebo základního) energetického stavu se foton dostane buď dějem zvaným emise, za současného vysílání, pro něj charakteristického, záření;



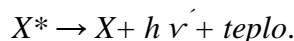
nebo pomocí nespecifických přechodů, při nichž není vyzářena energie ve formě fotonů.

Přijatá i vyzářená energie odpovídá velikosti rozdílu ΔE mezi počátečním $E_{poč}$ a konečným (obvykle základním) stavem E_{kon} a vyjadřuje ho vztah:

$$\Delta E = E_{kon} - E_{poč} = h\nu,$$

kde h je Planckova konstanta ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$) a ν je frekvence pohlceného (emitovaného) záření.

Speciálním případem je fluorescence, která je základem atomové fluorescence spektrometrie (AFS). Zde excitovaná molekula nejdříve ztrácí část své energie kolizemi s ostatními molekulami v podobě tepla a následně se vrátí do svého základního energetického stavu;



2.2.1. Atomový absorpční spektrometr

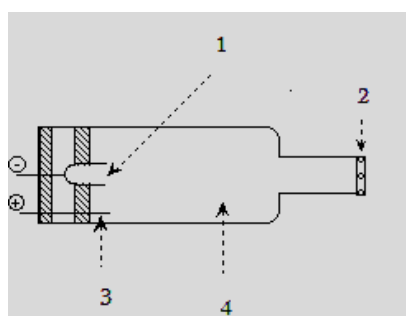
Atomový absorpční spektrometr se skládá z několika hlavních částí; zdroje primárního záření, absorpčního prostředí, optického systému a detektoru.

2.2.2. Zdroj primárního záření

Na zdroj primárního záření je kladeno několik požadavků; vysoká zářivá energie soustředěná do úzkého spektrálního intervalu, stabilní zářivý tok, minimální pozadí.

Výbojka s dutou katodou

Jedním z nejpoužívanějších zdrojů primárního záření, který splňuje výše uvedené požadavky, je výbojka s dutou katodou (Hollow Cathode Lamp, HCL) viz obr. 2.1.



Obr. 2.1: Výbojka s dutou katodou, upraveno dle ⁷

1) katoda 2) průsvitné křemenné okno 3) anoda 4) prostor výbojky naplněný inertním plynem

Výbojka je zdrojem rezonančních čar daného prvku. Katoda je vyrobena buď přímo ze stanovovaného prvku, nebo ve folie ze stanovovaného prvku upevněna na nosné katodě vyrobené z jiného prvku. Anoda je z těžko tavitelného kovu (Zr, Ti, Ta). Celá výbojka je

naplněna vzácným plynem (He, Ar, Ne). Pokud je na katodu a anodu vloženo vysoké napětí, dochází k ionizaci částic mezi elektrodami.

Bezelektrodová výbojka

Jiným využívaným zdrojem primárního záření jsou bezelektrodové výbojky, které emitují záření s intenzitou až o řád vyšší než výbojky s dutou katodou. Jejich nevýhoda je v potřebě zvláštního napájecího zdroje a také v delším časovém intervalu potřebném na ustálení emitovaného záření.

2.3. Absorpční prostředí

Poté, co výbojka s dutou katodou poskytne zdroj primárního záření, dojde k absorpci tohoto záření v atomizátoru¹⁰. Pro vznik volných atomů analytu musí absorpční prostředí mít teplotu nejméně 2000 – 3000 K. Nejsnáze proveditelné prostředí pro atomizaci je laminární předmíchaný plamen, získaný hořením směsi acetylenu se vzduchem. Ústí hořáku má tvar úzké štěrby, pro každý druh plamene je tato štěrbina jinak dlouhá. Délka štěrby ovlivňuje maximální dosažitelnou tloušťku vrstvy absorpčního prostředí. Do plamene je přiveden vzorek obsahující analyzovaný prvek ve formě aerosolu (drobné kapičky analyzovaného roztoku). Aerosol vznikne pomocí různě sestavených zmlžovačů. Regulátor průtoku paliva/oxidovadla poskytuje údaj o poměru obou plynů ve směsi. Správným nastavením poměru obou plynů se získá oxidační nebo redukční typ plamene. V plamenu se nachází jednotlivé zóny obsahující různé zastoupení volných atomů analytu. Optimalizací výšky procházejícího paprsku primárního záření nad ústím hořáku pak volíme optimální dosaženou citlivost, která je pro daný prvek charakteristická⁸.

Atomizace v plamenu

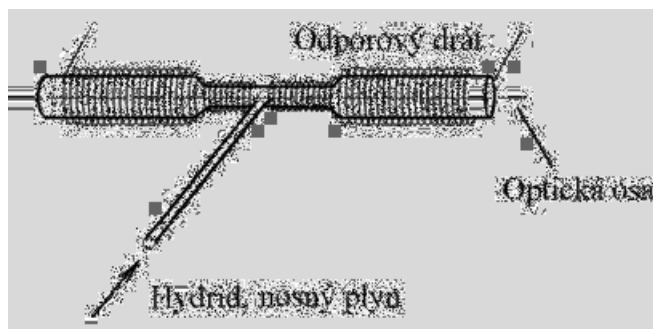
Nejčastěji se používá AAS s plamennou atomizací (F-AAS). Tato technika je vhodná pro stanovení větších obsahů analytů ve vzorku, protože dochází k jeho velkému naředění spalnými plyny, což je hlavní nevýhoda této techniky. Tudiž se využije jen malá část z celkového množství vzorku. Výhodou jsou celkové náklady na uspořádání a provedení je jednodušší a tudíž i ekonomičtější.

Elektrotermická atomizace

Při elektrotermickém způsobu atomizace (ET-AAS) se dávkuje velmi malé množství vzorku do grafitové kyvety. Na rozdíl od atomizace v plamenu se v tomto případě absorpce primárního záření účastní atomy analytu z celého objemu vzorku, čím je dosaženo mnohem vyšší koncentrace volných atomů analytu v plynné fázi. Kyveta musí být z takového materiálu, který odolá i velmi vysokým teplotám, což splňuje právě grafit. Oproti atomizaci v plamenu má tento způsob atomizace výhodu ve zvýšení citlivosti měření a snížení detekčního limitu (až o 3 a více řádů). Nevýhodou tohoto způsobu je vysoká pravděpodobnost interference matrice, protože do grafitové kyvety je dávkován celý objem vzorku. Ve většině případů je nezbytné při měření používat korekci pozadí⁹.

Generování a atomizace těkavých sloučenin

Hlavní předností techniky generování a atomizace těkavých sloučenin je separace analytu od kapalné matrice, čím se výrazně omezí vliv matrice při atomizaci analytu, na rozdíl od techniky elektrotermické atomizace. Analyt je nejprve převeden vhodným způsobem na těkavou sloučeninu (nejčastěji hydrid), která je dále v separátoru fází oddělena od kapalné matrice vzorku a následně atomizována v atomizátoru¹⁰. V této technice se nejčastěji používá křemenný atomizátor (viz obr. 2.2), který je umístěn v optické ose atomového absorpčního spektrometru. Použitím křemenných atomizátorů je dosaženo velmi nízkých detekčních limitů. Tato technika má i svá omezení, a to především v počtu prvků, které lze převést na těkavé sloučeniny (do plynného stavu). Její použití je velmi vhodné např. pro stanovení arsenu, antimonu a selenu, které snadno tvoří těkavé hydridy, a jejich stanovení technikou elektrotermické atomizace je poněkud složité. Mezi další hydridotvorné prvky patří např. cín, bismut a germanium^{5,11}. Limity detekce a stanovitelnosti stanovovaných analytů jsou obecně na srovnatelné úrovni jako při elektrotermické atomizaci. V některých případech je běžné generování studených atomárních par¹².



Obr. 2.2: Křemenný atomizátor pro generování hydridů v AAS¹⁰

Samotná technika generování těkavých sloučenin nemusí být nutně spojena pouze s atomizací v křemenném atomizátoru s detekcí AAS, ale i s jinými atomizačními/detekčními technikami atomové spektrometrie, jako např. s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)¹³.

2.4. Interference

Vzorky, které se analyzují, obsahují nejen stanovovaný prvek ale i další látky, které mohou významně ovlivnit hodnotu získaného signálu. Toto ovlivnění signálu se nazývá interference neboli rušivý vliv. Mohou se vyskytovat tyto interference; spektrální a nespektrální.

Spektrální interference

K tomuto jevu dochází při nedokonalé izolaci absorpčního signálu analytu a interferentu. Zeslabení záření primárního zdroje dochází nejen vlivem volných atomů analytu (případně interferentu) ale dále i nespecifickou absorpcí, způsobenou rozptylem záření na nevypařených částicích aerosolu a molekulovou absorpcí. V oblasti krátkých vlnových délek (do 250 nm) je častější rozptyl. Absorpce molekulami je širokopásmová tj. v celé oblasti spektra. Nespecifická absorpce je přičítána k signálu analytu a tím vždy způsobí pozitivní chybu. Neselektivní absorpce se koriguje zdrojem kontinuálního záření; v UV oblasti (do 350 nm) deuteriová výbojka, ve VIS oblasti (390–750 nm) halogenová žárovka s wolframovým vláknem.

Nespektrální interference

Sem patří ostatní rušivé vlivy vyskytující se během stanovení analytu; rušivý vliv při transportu vzorku do plamene, rušivý vliv vypařování kondenzované fáze vznikem sloučenin s odlišnou těkavostí, rušivé vlivy v plynné fázi. Tyto interference nejsou aditivní, proto mohou způsobit záporné i kladné chyby případně se vzájemně eliminují⁸.

2.5. Generování hydridů

Jak již bylo zmíněno, při použití techniky generování a atomizace těkavých sloučenin se nejčastěji jedná o těkavý hydrid stanovovaného analytu. Generování hydridů (HG) lze provést několika způsoby, které se liší především ve způsobu provedení redukce¹⁴. Nejvýznamnější je metoda tzv. chemického generování (CHG). Alternativní možností může být metoda tzv. elektrochemického generování (EcHG)¹⁵.

2.5.1. Chemické generování těkavých hydridů

Tato metoda byla použita jako první pro generování těkavých hydridů. Její předností je malá náročnost na přístrojové vybavení, nevýhoda spočívá v požadavku na získání těkavého hydridu. To se provede redukcí sloučenin analytu přítomných ve vzorku působením NaBH_4 v prostředí silné minerální kyseliny. Tímto způsobem, bez předřazených reakcí, můžeme stanovit pouze analyty v nižším oxidačním stavu (As, Sb, Se, ...). Hlavním redukčním činidlem je zde NaBH_4 . Atomární vodík vzniká rozkladem chemického činidla v kyselém prostředí (HCl). Roztok redukčního činidla je nutné připravovat v zásaditém prostředí hydroxidu a následně uchovávat v chladu, protože by mohlo dojít k jeho rozkladu.

2.5.2. Elektrochemické generování těkavých hydridů

Dnes běžně používané chemické generování je v některých případech postupně nahrazováno elektrochemickým generováním, které má oproti chemickému řadu výhod. Redukční činidlo zde představuje elektrický proud. Ten v prostředí velmi čistých minerálních kyselin způsobuje redukcí stanovovaného analytu a převede ho na těkavou sloučeninu. Proto je vyloučena kontaminace roztoku analytu redukčním činidlem a při správném provedení je dosaženo nižších hodnot stanovení a mezí detekce. Další výhodou je, že odpadá předřazení předredukčního kroku, kvůli redukcí vyšších oxidačních stavů na nižší. Celková úspora nákladů na redukční činidlo je také vítána.

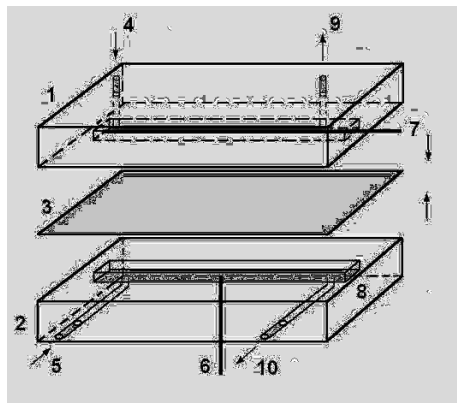
Pro obě techniky generování těkavých sloučenin existují dva základní způsoby uspořádání aparatury; dávkové a kontinuální.

2.6. Elektrochemický generátor těkavé sloučeniny

Použití elektrolytické cely je spojeno s celou řadou požadavků na její konstrukci, především na tvar a polohu obou elektrod a elektrodových prostor¹⁶. Stavba elektrolytické cely by měla umožňovat přesnou kontrolu pozice elektrod a jejich vzájemnou vzdálenost. V případě potřeby i snadné vyjmutí elektrody bez nutnosti rozebrání celého zařízení. Dále je zde zahrnut požadavek na minimální vnitřní objem katodového prostoru a maximální plochu pracovní elektrody pro dosažení co nejvyšší účinnosti převodu analytu na těkavou sloučeninu. Obvyklým materiálem, ze kterého bývá zhotoveno tělo elektrolytické cely, je plexisklo či teflon. V závislosti na tvaru a poloze elektrodových prostor existují různé konstrukční skupiny elektrolytických cel.

Tenkovrstvá průtoková cela

Elektrolytické cely této skupiny se skládají ze dvou oddělených částí – katodového a anodového prostoru. Oba prostory jsou od sebe odděleny iontově výměnnou membránou. Tím je zabráněno anodickým reakčním produktům difundovat do katodového prostoru elektrolytické cely. Celé schéma tenkovrstvé elektrolytické cely popisuje obr. 2.3.



Obr. 2.3: Tenkovrstvá průtoková cela s jednou membránou¹²

1) katodový prostor, 2) anodový prostor, 3) nařionová membrána, 4) přívod katolytu, 5) přívod anolytu, 6) anoda, 7) katoda, 8) anodový prostor, 9) odvod do separátoru fází, 10) odvod do odpadu

Existují i některé elektrolytické cely, které neobsahují iontově výměnnou membránu. Cella je pak vyrobena opět buď z inertního plexiskla nebo teflonu^{12,17}.

Tubulární elektrolytická cela

Základní rozdíl mezi tenkovrstvou a tubulární celou spočívá v umístění katodového prostoru. Ten se v tubulární cele nachází uvnitř anodového prostoru a prochází celou konstrukcí elektrolytické cely. Na rozdíl od tenkovrstvých elektrolytických cel zde bývá naplněn katodou ve formě olověných pilin či jiného porézního materiálu. Výhodou tohoto uspořádání je dosažení minimálního objemu katodového prostoru^{17,18}. Elektrolytická tubulární ceta používaná v této práci je podrobně popsána v experimentální části.

2.7. Současný stav studované problematiky

Mnoho vědeckých publikací pojednává o vlivu vybraných přechodných a ušlechtilých kovů při elektrochemickém generování hydridů. Interference vyskytující se během generování hydridů mají významný vliv na analytické výsledky a přesnost měření¹⁹. K nespektrálním

interferencím může dojít v kapalně fázi při tvorbě hydridu a jeho přenosu z roztoku. Na interference v kapalně fázi má vliv rychlost uvolňování hydridu z roztoku. K nespektrálním interferencím může docházet také v plynné fázi, kdy vznikají během transportu uvolněného hydridu nebo v atomizátoru. Významným druhem interferenčního efektu v případě elektrochemického generování je modifikace povrchu elektrody, čímž se změní vlastnosti povrchu a následně i účinnost převodu analytu na těkavou sloučeninu. Tyto změny bývají nevratné, projevující se tzv. paměťovým efektem. Při zjišťování těchto interferencí je výhodné si rušivé prvky rozdělit podle jejich vlastností do tří základních skupin; silné oxidanty, ionty přechodných a ušlechtilých kovů (např. Ni, Cu, Co, Fe, Ag, Au, Pd, Pt, Rh) a ostatní ionty hydridotvorných prvků¹¹. V referátu¹⁹, kde bylo toto rozdělení použito, je ze získaných výsledků vidět, že největší vliv na potlačení signálu mají se vzrůstající koncentrací právě hydridotvorné prvky (As, Te, Sb, Pb) díky jejich poměrně nízkému tolerančnímu limitu. Naproti tomu ušlechtilé prvky (Cd, Mn, Fe) skoro neinterferují. Výjimkou je zde rtuť, která při elektrochemickém generování interferuje poměrně výrazně. Práce²⁰ se zabývá také vlivem interferujících prvků a následně pojednává o vlivu materiálu, ze kterého je katoda vyrobena. V případě RVC (porézní skelný uhlík, *reticulated vitreous carbon*) katody, která má velikost částic v řádech μm, její povrch zůstává nezměněn. Doba, kterou stráví redukovaný prvek v katodovém prostoru a jeho koncentrace ovlivňují účinnost generování. Dále má vliv na povrch katody, kdy různé prvky kompetují o její omezený povrch. Tento druh rušení je možno omezit zvětšením povrchu katody nebo prodloužením doby strávené v katodovém prostoru.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité přístroje a vybavení

Stanovení interferencí při elektrochemickém generování selenovodíku bylo provedeno s následujícími přístroji a vybavením:

- atomovým absorpčním spektrometrem Pye Unicam 939 (Unicam, Velká Británie) vybaveným deuteriovou korekcí pozadí
- křemenný atomizátor (vyhřívaný na teplotu 950 °C) ve formě trubice připomínající tvar „T“ (atomizační rameno o délce 160 mm o vnitřním průměru 13 mm, se ztenčením uprostřed na průměr 6 mm a délky 50 mm) vlastní výroby, externě vyhřívaný pomocí odporového bloku (RMI, Česká republika)
- Se výbojka (napájecí proud 12 mA, vlnová délka pro stanovení selenu 196,0 nm)
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex[®] L/S[®] (Cole-Parmer, U.S.A.)
- laboratorní lineární zdroj LPS 303, max. proud 3,0 A, max. napětí 30,0 V (American Reliance, U.S.A.)
- digitální plynový průtokoměr (Cole-Parmer, U.S.A.)
- hydrostatický separátor fází s nuceným odtahem
- spojovací materiál (SUPELCO, U.S.A.)
- PTFE spojovací hadičky o co nejkratší délce (TYGON[®])
- průtokové hadičky (TYGON[®]) o vnitřním průměru 0,76 mm
- čerpací hadičky (TYGON[®]) o různých vnitřních průměrech
- teflonová reakční smyčka (délky 1,0 m, ID 0,76 mm)
- iontově výměnná membrána NAFION[®] tloušťky 0,18 mm (Aldrich, U.S.A.)

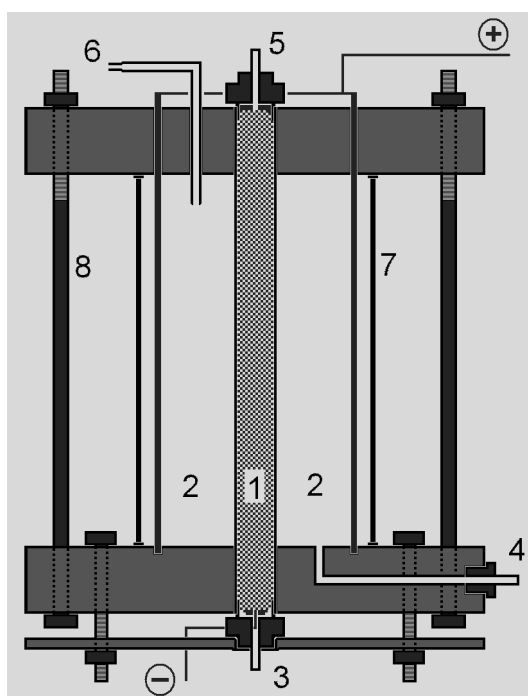
3.2. Použité chemikálie

Roztoky pro jednotlivá měření o různých koncentracích byly naředěny ze standardních roztoků Zn, Cu, Ni, As, Sb, Se o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g } \mu\text{g L}^{-1}$ (Analytika, Česká republika). Z pevných látek Na₂SO₄, KCl a NaNO₃ stupně čistoty p.a. (min. 99,99% čistoty) (Lachema, Česká republika) byly připraveny roztoky síranů, dusičnanů a chloridů. Jako katolyt byla používána HCl připravená vhodným naředěním koncentrované HCl (37%) a jako anolyt byla používána H₂SO₄ připravené naředěním koncentrované H₂SO₄ (96%), obě kyseliny čistoty p.a. (min. 99,99% čistoty) (Merck KGaA, Německo). Všechny pracovní roztoky (analytu a

interferentů) o požadovaných koncentracích byly naředěny deionizovanou vodou připravenou zařízením Milli Q_{PLUS} (Millipore, U.S.A.)

3.3. Tubulární elektrolytická cela

Všechna měření probíhala v režimu kontinuálního elektrochemického generování za použití tubulární elektrolytické cely. Obr. 3.1 zobrazuje použitou elektrolytickou celu s koncentricky uspořádaným katodovým a anodovým prostorem. Střední část je tvořena katodou ve formě olověných pilin čistoty 99,98 % (Akuma, Česká republika). Jako anody byly použity dva platinové drátky paralelně umístěné s katodovým prostorem ($d = 0,5$ mm, čistota 99,99 %, Safina, Vestec u Prahy). Katodový prostor a anody jsou umístěny uvnitř plastové trubice, která tvoří plášť anodového prostoru. Všechny části jsou k sobě fixovány pomocí dvou bloků z plexiskla spojených pomocí mosazných šroubů. Jak katodový tak i anodový prostor mají vstupy pro vnější elektrické kontakty a pro přívod a odvod elektrolytických roztoků. Výhodou miniaturního katodového prostoru je i rychlejší vymývání roztoku z cely pro přípravu nového měření.

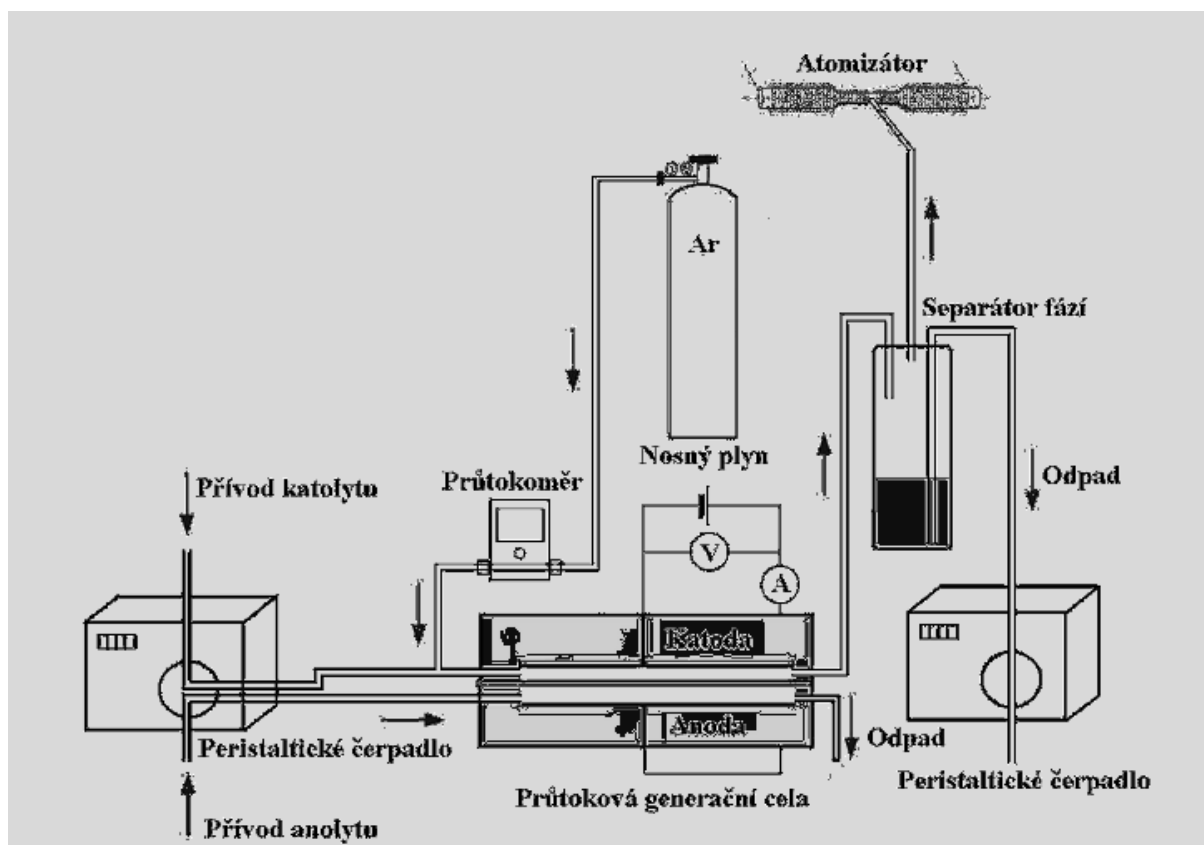


Obr. 3.1: Tubulární průtoková elektrolytická cela – příčný řez

1) katodový prostor (Pb katoda), 2) anodový prostor (Pt anody), 3) přívod katolytu, 4) přívod anolytu, 5) odvod do separátoru fází, 6) odvod anolytu, 7) plášť anodového prostoru, 8) mosazné šrouby

3.4. Popis aparatury pro elektrochemické generování

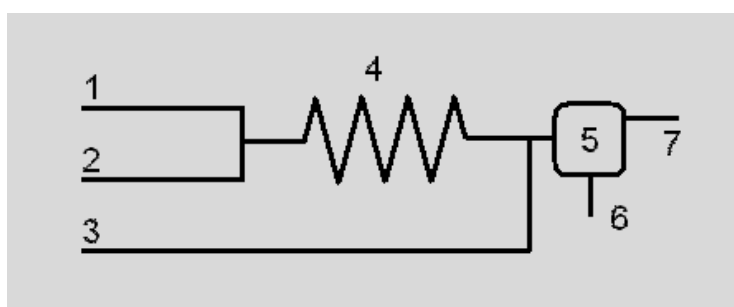
Po zapojení jednotlivých částí aparatury probíhá generování těkavých sloučenin následujícím způsobem. Nejdříve peristaltické čerpadlo přivádí katolyt a anolyt do průtokové elektrolytické cely. U přívodu katolytu je před vstupem do cely předřazený vstup pro nosný plyn (argon), který má za úkol napomoci uvolnění těkavé sloučeniny z povrchu elektrody a následně ji transportovat do atomizátoru. V elektrolytické cele vzniká směs plynné a kapalné fáze, která je odváděna katodového prostoru do separátoru fází. Výstup z anodového prostoru je veden do odpadu. Výstup z katodového prostoru je směřován do separátoru fází. Vygenerovaná těkavá forma analytu společně s nadbytkem vodíku a nosným plynem je ze separátoru fází vedena do předehřátého křemenného atomizátoru. Oddělená kapalná forma získaná v separátoru fází je odčerpávána do odpadu. Celé schéma je podrobně ilustrováno na následujícím obr. 3.2.



Obr. 3.2: Uspořádání kontinuálního elektrochemického generování hydridů s detekcí pomocí křemenného atomizátoru¹²

3.5. Popis aparatury pro chemické generování

Jak již bylo uvedeno, pro srovnání velikosti interferenčních vlivů byla provedena i interferenční studie pro chemické generování. V rámci této práce byly podmínky pro chemické generování převzaty z literatury²¹. Jako redukční činidlo byl použit 1% roztok NaBH_4 v 0,4 % roztoku KOH , vzorky byly použity totožné pro elektrochemické generování (příslušná koncentrace analytu a interferentu v $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$). Průtoková rychlost elektrolytů byla zvolena shodně s optimální hodnotou pro elektrochemické generování, tj. $2,5 \text{ mL min}^{-1}$. Průtoková rychlost NaBH_4 byla $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Schéma aparatury použité pro chemické generování je uvedeno na obr. 3.3. Délka reakční cívky byla zvolena 1 m.



Obr. 3.3 Schéma aparatury pro chemické generování těkavých sloučenin²¹

1) přívod vzorku s HCl , 2) přívod NaBH_4 , 3) přívod nosného plynu, 4) reakční cívka,
5) separátor fází, 6) odvod do odpadu, 7) odvod do atomizátoru

3.6. Příprava roztoků pro interferenční studii

Základním analytem pro všechna stanovení byl roztok Se ($c = 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) připravený ředěním ze zásobního roztoku Se ($c = 1 \text{ g L}^{-1}$) v prostředí $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. Roztoky rušivých prvků (Zn , Cu , Ni , As , Sb) o požadovaných koncentracích byly naředěny ze zásobních kalibračních roztoků o koncentraci 1 g L^{-1} . Vypočítané množství pevných krystalických látek pro stanovení interferencí síranů, dusičnanů a chloridů bylo odváženo a rozpuštěno v $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. Zásobní roztok antimonu byl naředěn v poměrech: Se/Sb 10:1, 2:1, 1:1, 1:10 a 1:100. Rušivé roztoky Zn , Cu , Ni , As , byly naředěny ku Se v poměru 10:1, 2:1, 1:1, 1:5, 1:10, 1:100. Rušivé roztoky síranů, dusičnanů a chloridů v poměrech Se/A^- 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000, 1:5000. Roztoky sodných a vápenatých iontů byly naředěny v poměru Se/K^+ 1:10, 1:100, 1:1000 a 1:5000.

3.7. Statistické zpracování výsledků

Zjištění s jakou přesností byla hodnota zjišťované veličiny určena, je nedílnou součástí všech analýz. Pro každé měření byly vždy naměřeny hodnoty tři, aby bylo možno provést statistické hodnocení přesnosti analýzy.

x – medián je hodnota uprostřed zjištěných výsledků, které jsou seřazené podle velikosti. Při lichém počtu výsledků je to hodnota přesně uprostřed řady. Pro sudý počet je to hodnota průměru dvou prostředních čísel.

Aritmetický průměr;

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

x_i uvádí vypočtený výsledek a n je jejich počet, ale pro malý počet výsledků n může být aritmetický průměr zkreslen okrajovými hodnotami. Proto pro $n \leq 20$ místo odhadu střední hodnoty se použije *medián*.

R – je rozpětí souboru všech výsledků tedy rozdíl mezi největší a nejmenší hodnotou daného souboru a vypočítá se;

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

s – představuje směrodatnou odchylku, která udává šířku intervalu, v němž se vyskytují výsledky opakovaných měření a platí pro ni vzorec;

$$s = k_n \cdot R$$

$L_{1,2}$ – interval spolehlivosti neboli meze opakovatelnosti r udává, že skutečná hodnota se vyskytuje s pravděpodobností (obvykle 95%) uprostřed stanovovaného intervalu. Pro výpočet se používá vzorec;

$$L_{1,2} = r = K_n \cdot R$$

4. VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

Experimentální činnost byla rozdělena do tří tematických celků. Po sestavení elektrolytické cely a měřící aparatury byla nejprve provedena optimalizace experimentálních podmínek. Za nalezených optimálních podmínek byla provedena kalibrace a další měření pro získání základních charakteristik stanovení selenu pomocí metody elektrochemického generování hydridů. Poslední a nejvýznamnější částí byla interferenční studie vybraných interferentů na stanovení selenu.

4.1. Aktivace elektrolytické cely

Před začátkem každého měření (série měření s jedním konkrétním interferentem) byla provedena aktivace elektrolytické cely pomocí opakovaného nasátí roztoku selenu o vyšší koncentraci (1 mg L^{-1}). Aktivaci je nutno provádět zejména proto, aby místa s vysokou sorpční schopností (povrch katody, nafionová membrána, stěny katodového prostoru, průtokové hadičky, spojovací materiál atd.) byla nasycena vzniklým plynným selenovodíkem. Po provedení aktivace elektrolytické cely by měly být všechny prostory nasyceny a následně v průběhu měření nedocházelo k nespecifickým ztrátám analytu a tím k nežádoucímu poklesu signálu. Aktivace byla prováděna za optimálních podmínek pracovních parametrů. Provedení aktivace spočívalo v opakovaném nasátí roztoku Se o koncentraci 1 mg L^{-1} po dobu 60 s dokud nebyly získané signály navzájem podobné. Počet opakování byl obvykle 3–4x. Při posledním opakování se hodnota signálu (absorbance) obvykle pohybovala kolem 1,2 absorpčních jednotek.

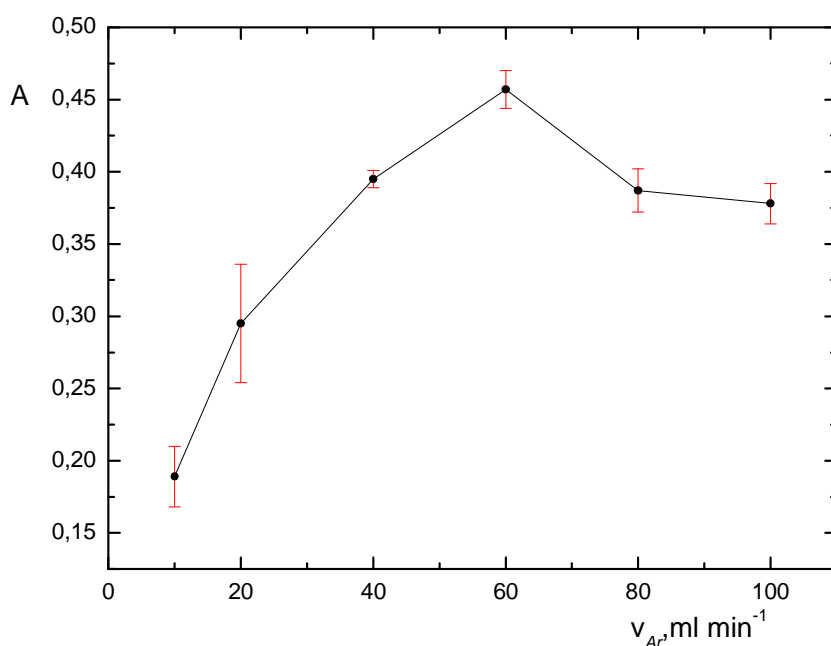
4.2. Optimalizace parametrů

Optimalizace je důležitá pro nalezení vhodných pracovních podmínek měření, při nichž je dosaženo největší citlivosti stanovení. Postupně byly provedeny optimalizace těchto parametrů: průtoková rychlost nosného plynu, velikost použitého elektrického proudu a průtoková rychlost elektrolytu. Pokud není uvedeno jinak, byla při všech optimalizačních měření nastavena teplota atomizátoru $950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, jako katolyt byla použita HCl o různých koncentracích, anolytem byla $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Všechny optimalizační experimenty byly prováděny s roztokem selenu o koncentraci $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

4.2.1. Průtoková rychlost nosného plynu

Prvním parametrem při stanovení optimálních hodnot měřících parametrů byla průtoková rychlost nosného plynu. Jako médium byl zvolen argon pro svoji chemickou inertnost. Nosný plyn byl zaveden do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely. Byla testována i možnost zavedení nosného plynu za elektrolytickou celu, avšak hodnoty dosaženého signálu byly výrazně nižší než v případě první varianty. Vzhledem k tomu, že při každé změně velikosti průtokové rychlosti nosného plynu docházelo ke změně signálu nulového roztoku (blanku), bylo nutné po každé změně provést vynulování spektrometru na čistý elektrolyt.

Jednotlivé hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu byly zjišťovány při následujících podmínkách: generační proud byl nastaven na 0,75 A (odpovídající napětí 4,7 V), průtoková rychlost obou elektrolytů $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, koncentrace katolytu (HCl) byla zvolena 1 mol L^{-1} a anolytu (H_2SO_4) 2 mol L^{-1} . Průtoková rychlost nosného plynu byla proměřena v rozmezí $0\text{--}100 \text{ mL min}^{-1}$ s velikostí kroku 20 mL min^{-1} . Získané hodnoty jsou uvedeny na obr. 4.1.



Obr. 4.1: Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

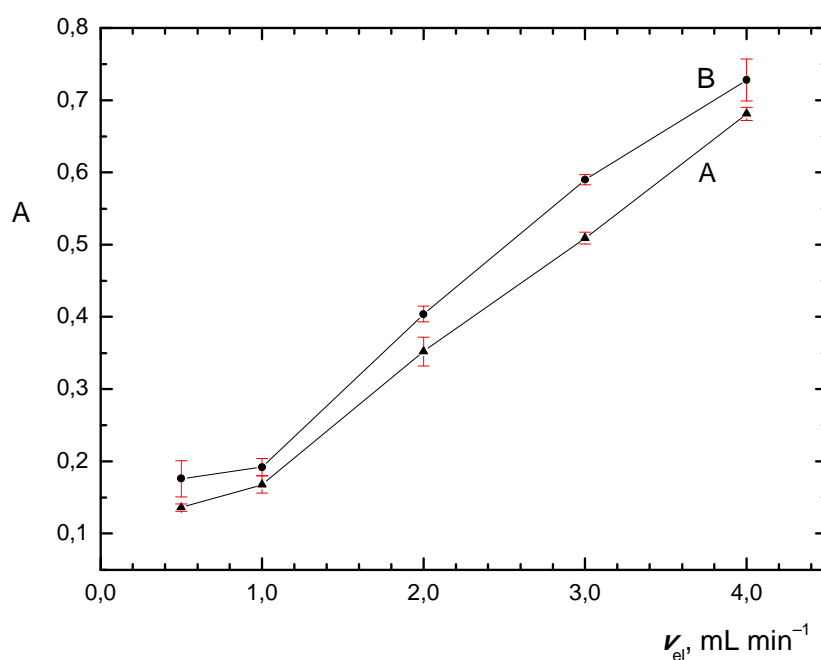
$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$$

Průběh křivky na obr. 4.1 ukazuje závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu. Rychlost průtoku nosného plynu byla postupně zvyšována vždy o 20 mL min^{-1} . Signál postupně vzrůstal, až při průtokové rychlosti 60 mL min^{-1} dosáhl maxima ($A = 0,457 \pm 0,013$). Při této

hodnotě dochází k efektivnímu transportu těkavého hydridu z katodového prostoru elektrolytické cely do atomizátoru. Nižší hodnoty na obr. 4.1 ukazují, že při nedostatečné rychlosti průtoku nosného plynu pravděpodobně dochází k rozkladu selenovodíku během transportu a tím i k snížení signálu. Naopak při vyšších hodnotách průtokové rychlosti po dosažení optima dochází k poklesu signálu pravděpodobně způsobeným urychleným transportem volných atomů analytu z optické dráhy spektrometru. Proto hodnota průtokové rychlosti nosného plynu byla již pro další měření nastavena na hodnotu 60 mL min^{-1} .

4.2.2. Průtoková rychlost elektrolytů

Účinnost generování těkavého hydridu selenu je také ovlivněna průtokovou rychlostí elektrolytu, která má své omezení; při velmi nízkém průtoku dojde k poklesu hladiny elektrolytu v elektrolytické cele a přerušení elektrolýzy. Naopak příliš rychlý průtok má za následek nedostatečné proběhnutí elektrodové reakce.



Obr. 4.2: Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu

$I = 0,75 \text{ A}$, $c_{Se} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$, $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}$, křivka B odečet průtokové rychlosti po $t = 120 \text{ s}$, křivka A odečet průtokové rychlosti po $t = 60 \text{ s}$

Rychlost průtoku elektrolytu byla v tomto případě odečítána pro každou hodnotu průtoku od $0,5$ do 4 mL min^{-1} s krokem $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ po 60 s a následně pro kontrolu i po 120 s .

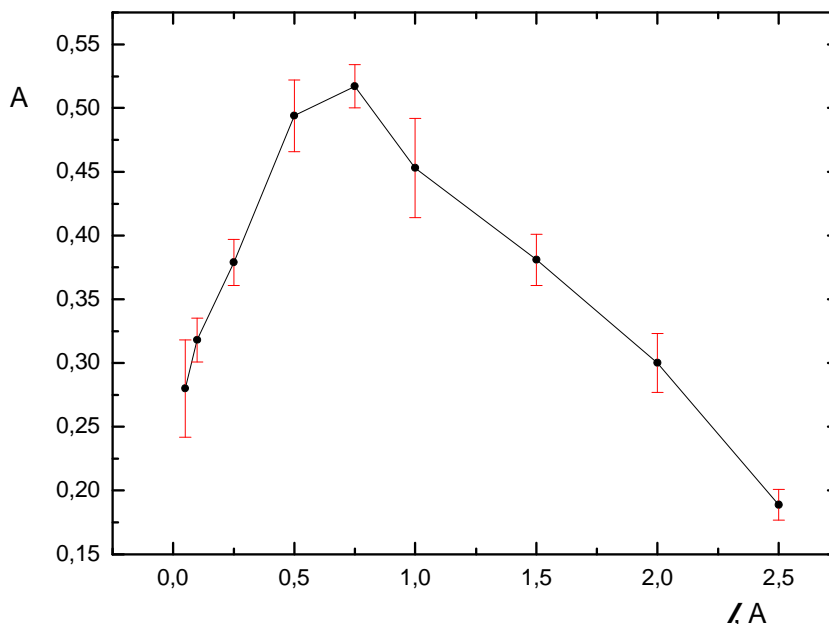
Elektrolytem byla $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. Optimální průtoková rychlost argonu, zjištěná z předchozího měření, byla nastavena na hodnotu 60 mL min^{-1} a elektrický proud byl nastaven na $0,75 \text{ A}$.

Měření průtokové rychlosti bylo odečítáno ve dvou časových intervalech, a pro další měření byla stanovena hodnota $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ jako optimální, s ohledem na kapacitu elektrolytické cely. Při této rychlosti průtoku je hodnota odezvy relativně vysoká. Při vyšších průtokových rychlostech by průtok elektrolytu mohl způsobit přetížení cely v důsledku vysokého tlaku, který vzniká v malém objemu cely.

4.2.3. Elektrický proud

Účinnost elektrochemického generování je značně ovlivněná i velikostí proudu, který prochází elektrolytickou celou. Je obecně známo, že účinnost generování hydridů se vzrůstajícím vloženým proudem významně roste. Podle konstrukce zvolené elektrolytické cely se generační proud pohybuje v rozmezí hodnot od $0,4 - 3,0 \text{ A}$.

Samotné stanovení probíhalo při podmínkách, kdy byl generační proud, v intervalu od $0,0$ do $2,5 \text{ A}$. Průtoková rychlost argonu byla nastavena na 60 mL min^{-1} , průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ mL min}^{-1}$.



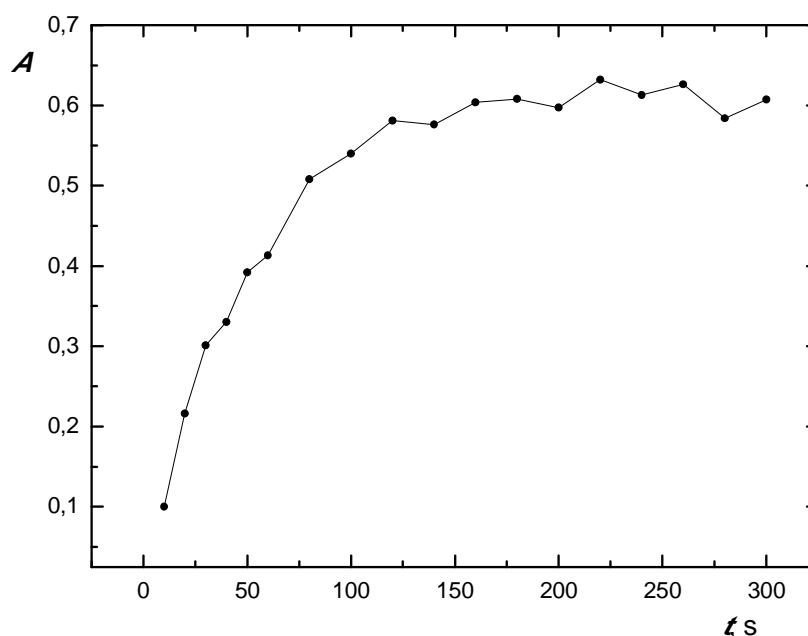
Obr 4.3: Optimalizace průtokové rychlosti elektrického proudu

$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$$

Křivka na obr. 4.3 (str. 26) ilustruje průběh závislosti absorbance na generačním proudu. Ze začátku absorbance prudce rostla až do doby, kdy byl generační proud na hodnotě 0,75 A, poté byl zaznamenán prudký pokles signálu.

4.2.4. Časová stabilita signálu

Jako další ze sledovaných parametrů pro správné provedení analýzy byla sledována stabilita signálu v čase. Tento údaj ukazuje, jak signál roste v průběhu měření v závislosti na čase. Poté, co se signál ustavil na relativně stálé hodnotě, absorbance se výrazněji neměnila. Pracovní podmínky; roztok selenu ($c = 100 \mu\text{g L}^{-1}$), konstantní proud byl nastaven na hodnotu 0,75 A a elektrolyt protékal rychlostí $2,5 \text{ mL min}^{-1}$.



Obr. 4.4: Časová stabilita signálu

$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$$

Protože neoptimálnější průtoková rychlost nosného plynu na pumpě byla zjištěna při $2,0 \text{ mL min}^{-1}$, optimalizace při konstantním průtoku elektrolytu byla nastavena právě na tuto hodnotu. Z obr. 4.4 je vidět, že s narůstajícím časem signál postupně stoupal, až se zhruba po dvou minutách výrazněji neměnil.

Z provedených optimalizačních experimentů vyplývají následující optimální hodnoty pracovních parametrů:

Tab. 4.1: Hodnoty pracovních parametrů

Parametr	hodnota
Průtoková rychlost nosného plynu	60 mL min ⁻¹
Generační proud	0,75 A
Průtoková rychlost elektrolytů	2,5 mL min ⁻¹
Koncentrace katolytu (HCl)	1 mol L ⁻¹
Koncentrace anolytu (H ₂ SO ₄)	2 mol L ⁻¹
Doba odečtení signálu	100 s

4.3. Základní charakteristiky stanovení selenu

Za optimálních podmínek uvedených v tab. 4.1 bylo provedeno kalibrační stanovení selenu v rozmezí koncentrací 2–250 µg L⁻¹ a zjištěny základní charakteristiky stanovení, jako je opakovatelnost, citlivost, lineární dynamický rozsah aj. Získané charakteristiky jsou uvedeny v tabulce 4.2.

Tab. 4.2: Základní charakteristiky stanovení selenu metodou EcHG

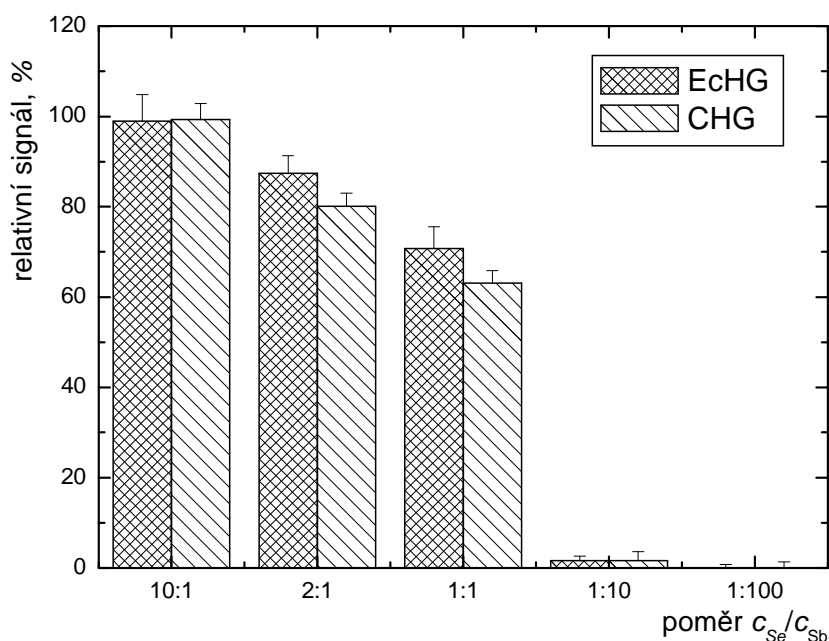
Charakteristika	hodnota
Mez detekce (3σ)	0,80 µg L ⁻¹
Mez stanovitelnosti (10σ)	2,67 µg L ⁻¹
Citlivost	9,5 L µg ⁻¹
Opakovatelnost (pro 100 µg/L)	2,1 %
Korelační koeficient	0,9989
Lineární dynamický rozsah do	150 µg L ⁻¹

4.3.1. Měření interferencí

Vybrané interferenty byly rozděleny do čtyř skupin. První skupinou byly významné hydridotvorné prvky, dále pak zástupci přechodných kovů, významných aniontů a kationtů. Všechny interferenční studie byly provedeny za výše shrnutých optimálních parametrů (tab. 4.1). Hodnota signálu analytu byla odečítána vždy po 100 s od vstupu roztoku analytu do elektrolytické cely.

4.3.2. Interference antimonu

Celkem bylo připraveno pět roztoků o různé koncentraci antimonu a to; $10 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ Sb. Po aktivaci elektrolytické cely bylo nejprve provedeno kontrolní měření několikanásobným nasátím roztoku Se ($c = 100 \mu\text{g L}^{-1}$). Hodnota signálu byla $0,420 \text{ A} \pm 0,025$. Následně byly proměřeny jednotlivé roztoky selenu s přidavkem interferujícího antimonu o daných koncentracích. Pracovní podmínky měření byly použity z hodnot optimalizace (tab. 4.1, str. 28) Obr. 4.5 ilustruje vliv antimonu na snížení signálu.



Obr. 4.5: Vliv antimonu na stanovení selenu

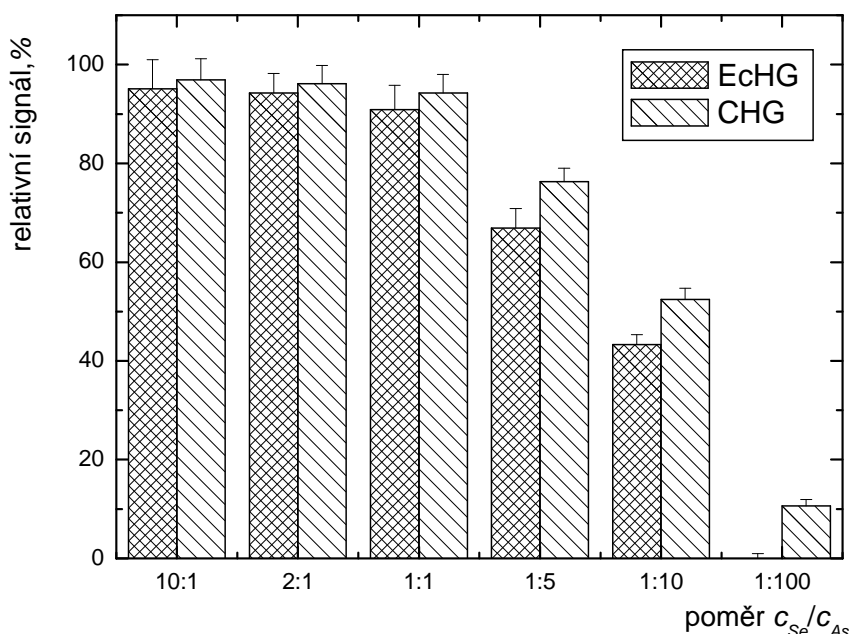
$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$$

Z obr. 4.5 vidíme interferující vliv roztoku antimonu. S jeho stoupající koncentrací v roztoku rostlo procentuální potlačení signálu, a to jak při elektrochemickém, tak i chemickém generování, přibližně ve stejném rozsahu. Signál z počátku měření nebyl výrazně potlačen (v jednotkách %). S rostoucí koncentrací antimonu bylo procentuální potlačení signálu výrazně větší a to při koncentracích Se/Sb 1:10, respektive 1:100 byla hodnota signálu potlačena ze 100%. Provedením elektrochemického a chemického generování hydridu selenu s obsahem rušivého prvku antimonu, a následným porovnáním obou metod je patrné, že tento prvek má značný vliv na stanovení selenu, a to již při koncentraci antimonu 1 mg L^{-1} .

Po měření roztoku antimonu o nejvyšší koncentraci, byl signál selenu potlačen téměř ze 100 %, byla opět provedena analýza roztoku selenu ($c=100 \mu\text{g L}^{-1}$) a byl zaznamenán signál $0,456 \text{ A} \pm 0,025$, což dokazovalo, že povrch elektrody nebyl ovlivněn přítomností interferentu a že tento interferent nezpůsobuje tzv. paměťový efekt.

4.3.3. Interference arsenu

Provedením analýzy kontrolního roztoku Se ($c=100 \mu\text{g L}^{-1}$) byl zjištěn signál $0,455 \pm 0,020$. Pracovní podmínky měření byly použity z hodnot optimalizace (tab. 4.1, str. 28) Zjištěná data byla vyhodnocena, pro oba způsoby generování, jak elektrochemické tak i chemické. Výsledky jsou uvedeny na obr. 4.6.



Obr. 4.6: Vliv arsenu na stanovení selenu

$$v_{Ar}= 60 \text{ mL min}^{-1}, I= 0,75 \text{ A}, v_{el}= 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl})= 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4)= 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se}= 100 \mu\text{g L}^{-1}$$

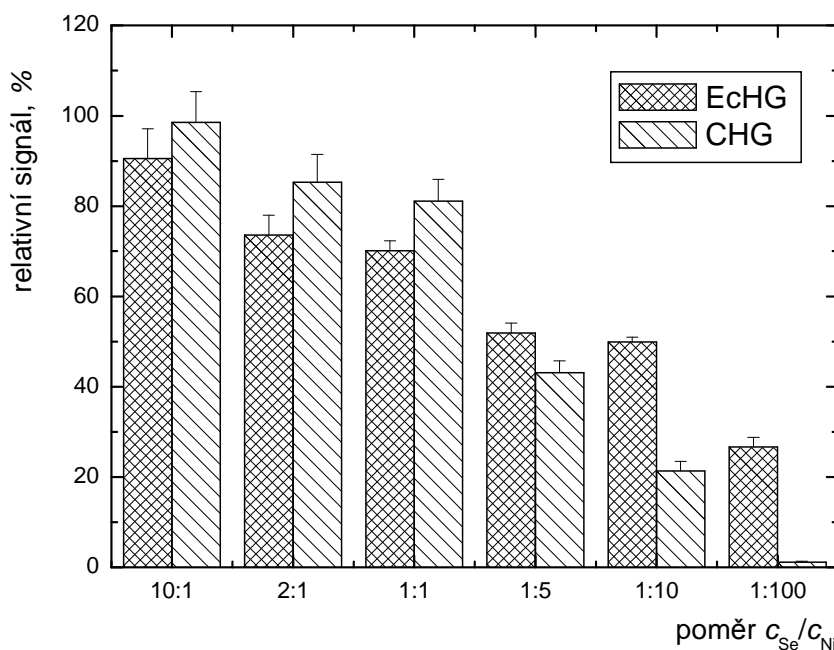
Arsen při chemickém i elektrochemickém generování hydridu selenu potlačuje signál selenu výrazně méně, než tomu bylo v případě antimonu. V rozmezí poměru obsahu Se/As 10:1, 2:1 a 1:1 byl signál potlačen od 5 do 10%. Při stoupající koncentraci arsenu začínalo docházet k výraznějším interferencím, jak při elektrochemickém, tak i chemickém generování. Signál začal výrazně klesat při obsahu arsenu od $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Při koncentraci arsenu 10 mg L^{-1} bylo potlačení téměř 90% (u elektrochemického generování). Z obr. 4.6 je zřejmé, že interferenční

vliv arsenu je méně významný u chemického způsobu generování. Podobně jako v případě antimonu i zde bylo provedeno po posledním měření vlivu arsenu (o vysoké koncentraci) kontrolní měření roztoku Se a opět byl získán signál prakticky shodný se signálem získaným na začátku experimentu. To opět naznačuje, že v případě arsenu nedochází k paměťovému efektu.

Z naměřených výsledků vyplývá, že přítomnost ostatních hydridotvorných prvků (As, Sb) nemění povrch generační elektrody a že se pravděpodobně jedná především o interference v plynné fázi, což bylo již různými autory potvrzeno. Tyto interference se projevují zejména v místě atomizátoru. Do jisté míry lze uvažovat i interference v kapalně fázi, kdy v případě vyšší koncentrace interferentu je jeho redukce upřednostňována. Z časových důvodů však interference v plynné fázi nebyly podrobněji studovány.

4.3.4. Interference niklu

Jako další interferent byl vybrán nikl. Měření interferencí niklu bylo provedeno s novou olověnou katodou. Před vlastním měřením byla provedena aktivace (především povrchu elektrody) aktivačním roztokem selenu ($c = 1 \text{ mg L}^{-1}$). Po proměření kontrolního roztoku Se ($c = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), který poskytoval signál $0,455 \pm 0,020$, následovalo proměření jednotlivých roztoků s obsahem niklu od 10 do $10000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Při měření interferencí byly pracovní parametry opět ve shodě s tab. 4.1. Získané závislosti jsou uvedeny na obr. 4.7. Míra potlačení signálu byla větší u elektrochemického generování při koncentracích niklu 10, 50 a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Dále je tento efekt opačný a signál více klesá při technice chemického generování, kdy jsou koncentrace niklu 500, 1000 a $10000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Největšího potlačení signálu bylo dosaženo, když byl selenovodík generován chemicky a koncentrace niklu byla $10000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Po proměření posledního roztoku interferentu (nejvyšší koncentrace niklu), kdy byl signál selenu již výrazně potlačen, byl znovu proměření kontrolní roztok selenu ($c = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) a byl získán výrazně nižší signálu ($0,295 \pm 0,018$). Z uvedených dat je zřejmé, že nikl způsobuje na elektrodě paměťový efekt, tím že se naváže na její povrch a selenovodíku se generuje méně.



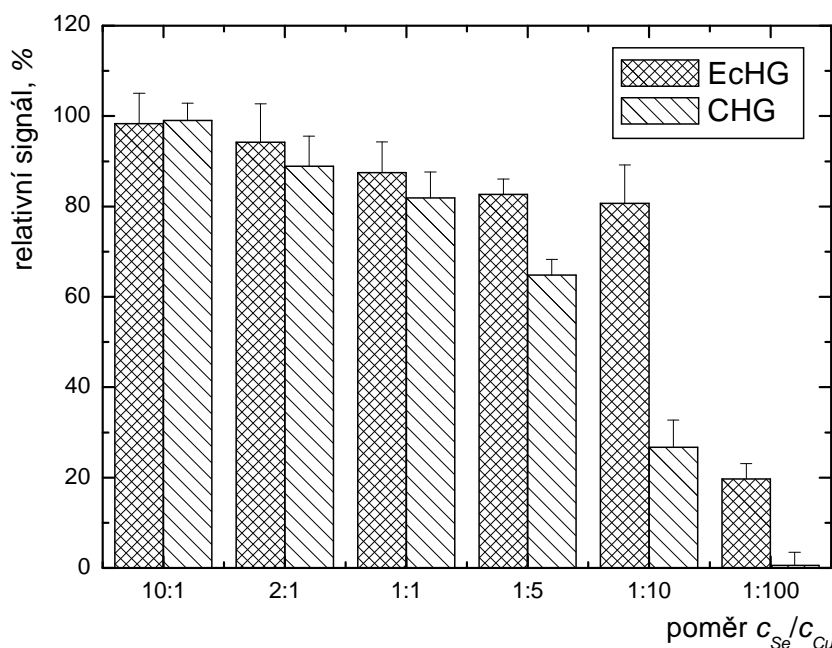
Obr. 4.7: Vliv niklu na stanovení selenu

$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

Se stoupajícím poměrem obsahu niklu oproti selenu byl signál selenu v případě elektrochemického generování významně potlačen již při koncentraci niklu $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, a to z 26 %. Dále tato sestupná tendence pokračuje. Největší pokles signálu byl v případě elektrochemického generování pozorován při nejvyšší koncentraci niklu ($c = 10\,000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), a to ze 79 %.

4.3.5. Interference mědi

Jako obvykle i v tomto případě byla před interferenčním měřením provedena analýza kontrolního roztoku selenu ($c = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), s hodnotou signálu 0,435 A. Po provedení kontrolní analýzy byla proměřena série roztoků selenu s obsahem mědi od 10 do $10\,000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Pracovní podmínky měření byly použity z hodnot optimalizace (tab. 4.1, str. 28). Výsledky získané v této sérii měření jsou uvedeny na obr. 4.8.



Obr. 4.8: Vliv mědi na stanovení selenu

$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

Měď jako interferent se při generování selenovodíku projevila až při vyšších koncentracích ($1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), a to především při chemickém generování, kdy byl signál potlačen ze 73%. Při nižších koncentracích mědi (10 až $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) byl pozorován pokles signálu nejvýše z 20%, při chemickém generování byla tato hodnota nižší zhruba o 5 až 10% v závislosti na koncentraci mědi. Je tedy zřejmé, že v případě chemického generování je interferenční vliv přítomnou mědi výrazně větší.

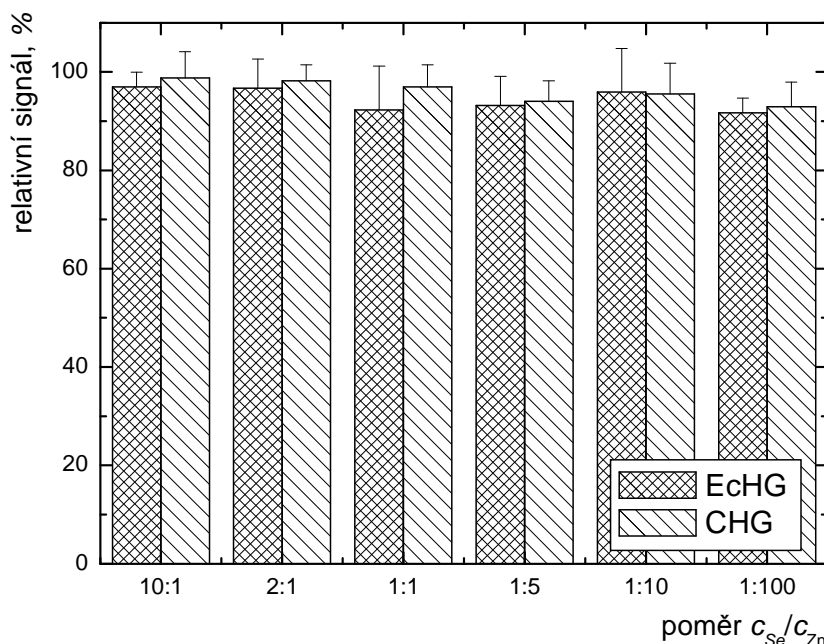
Po proměření interferenčního roztoku obsahující nejvyšší koncentraci mědi byla provedena analýza kontrolního roztoku selenu ($c = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), který však vykazoval nižší signál než před měřením ($0,295 \text{ A}$). To lze vysvětlit modifikací povrchu elektrody vyredukovanou mědí, následnou změnou přepětí vodíku a s tím související změnou účinnosti generování. To obecně platí i pro případ niklu.

Souhrnně lze k interferenčnímu vlivu niklu a mědi dodat, že v případě chemického generování se jejich interferenční vliv projevuje výrazněji (zejména v případě vyšších koncentrací). V případě chemického generování je interferující měď (nikl) redukována chemickým redukčním činidlem na elementární formu, která je pak rozptýlena v reakční směsi. V této směsi výrazným způsobem

napomáhá rozkladu vzniklé těkavé formy selenu, čím výrazně snižuje účinnost převodu analytu (selenu) do plynné fáze (ta je následně vedena do atomizátoru). V případě elektrochemického generování je měď (nikl) též redukována na elementární formu, avšak ta zůstává deponována na povrchu elektrody, čím sice nezpůsobuje rozklad těkavé formy analytu, ale na druhou stranu modifikuje její povrch a tím mění účinnost generování¹⁹.

4.3.6. Interference zinku

Posledním studovaným zástupcem skupiny přechodných kovů byl zinek. Pracovní podmínky zůstaly i nadále stejné, vliv zinku byl studován v rozsahu koncentrací od 10 do 10 000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Získané výsledky uvádí obr. 4.9.



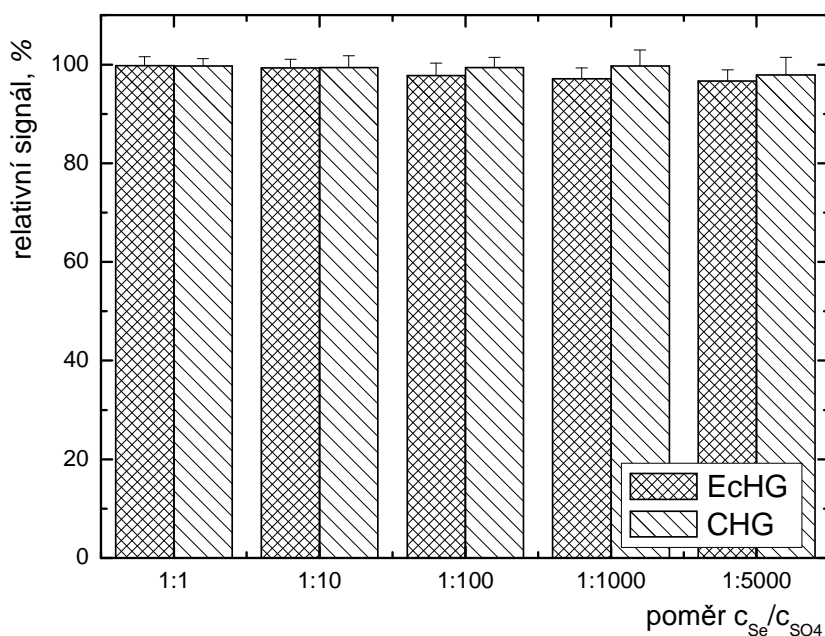
Obr. 4.9: Vliv zinku na stanovení selenu

$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \mu\text{g L}^{-1}$$

Z hodnot uvedených na obr.4.9 je zřejmé, že zinek jako interferent není v porovnání s předchozími kovy významný. Velikost potlačení signálu se výrazněji neliší pro obě metody stanovení (elektrochemické nebo chemické), stále je potlačení signálu maximálně 7 % v rozmezí měřených koncentrací.

4.3.7. Interference síranů

Další významnou skupinou interferentů byly běžně se vyskytující anionty. Jako první zástupce byly vybrány sírany. Následující experimenty byly prováděny s vyměněnou novou katodou. Na začátku experimentů bylo tedy nutné opět provést aktivaci roztokem Se ($c = 1 \text{ mg L}^{-1}$). Při měření kontrolního roztoku selenu Se ($c = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) byl získán signál 0,448. Následovala analýza roztoků selenu obsahující postupně rostoucí koncentraci síranů, a to v rozmezí $0,1$ až 500 mg L^{-1} . Opakovaným proměřením kontrolního vzorku selenu byla zjištěna velmi podobná hodnota signálu jako před měřením síranů. Z toho vyplývá, že sírany nezpůsobují paměťové efekty. Naměřené výsledky jsou uvedeny na obr. 4.10.



Obr. 4.10: Vliv síranů na stanovení selenu

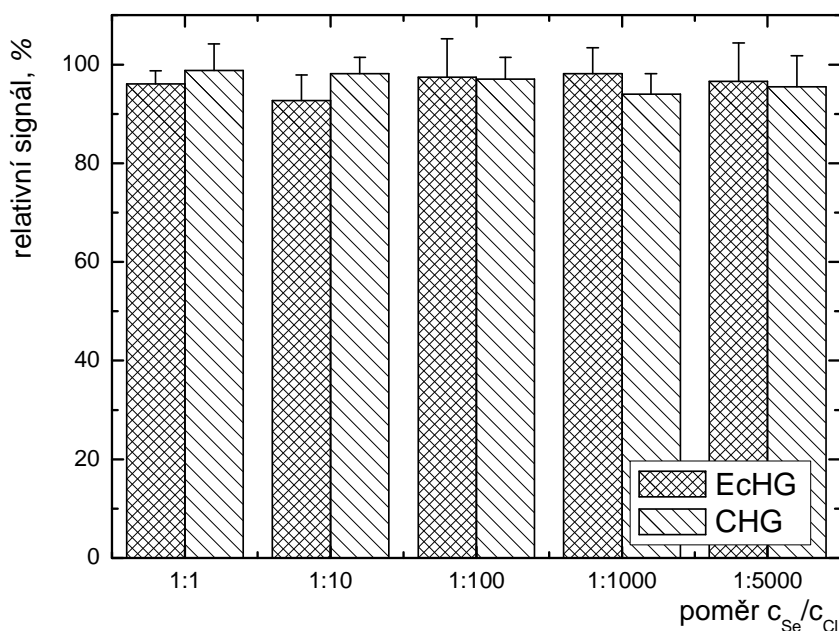
$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

V na obr. 4.10 je znázorněno potlačení signálu selenu vlivem síranů, které je, jak je patrné, minimální. Tímto lze vliv síranů při elektrochemickém a i chemickém generování zanedbat.

4.3.8. Interference chloridů

Před stanovením chloridů byla provedena aktivace a následně i analýza kontrolního roztoku selenu o koncentraci $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, přičemž byl získán signál $0,480 \pm 0,014$. Pracovní

podmínky měření byly použity z hodnot optimalizace (tab. 4.1, str. 28). Vliv chloridů byl proměřen v rozsahu 0,1 – 500 mg L⁻¹.



Obr. 4.11: Vliv chloridů na stanovení selenu

$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(HCl) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(H_2SO_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

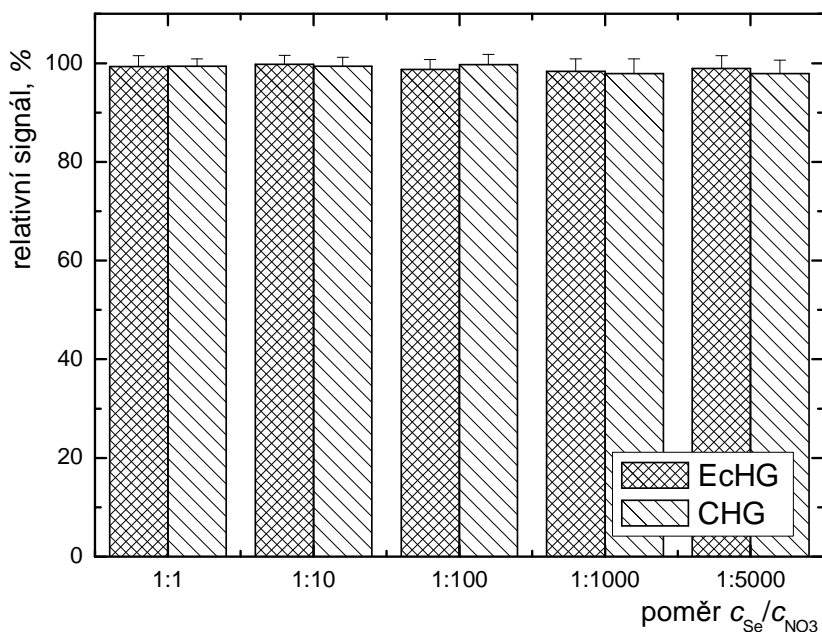
Chloridy podobně jako sírany nebo zinek nemají na stanovení selenu tak velký interferenční vliv. To platí jak pro elektrochemické, tak i pro chemické generování. Jak je možné pozorovat z obr. 4. 11 potlačení signálu je minimální a nezáleží na obsahu chloridů v roztoku vzorku ani použité metodě stanovení.

4.3.9. Interference dusičnanů

Dusičnany patří do skupiny silných oxidantů a mohou způsobovat interference vlastní oxidací Se (IV) na Se (VI) nebo je také možná oxidace generovaného selenovodíku na elementární selen.

Proto mají dusičnany vliv na snížení signálu, především při chemickém generování, kdy výrazně závisí účinnost generování na oxidačním stavu analytu. Vliv konkurenční reakce, při které je upřednostněna redukce dusičnanů, je možné potlačit snížením rychlosti průtoku analytu a tím je analyt v generátoru zadržen déle²⁰.

Pro experiment byly připraveny roztoky o požadovaných koncentracích dusičnanu a následně bylo provedeno aktivační měření roztokem selenu ($c = 1 \text{ mg L}^{-1}$). Následně byl analyzován kontrolní roztok selenu ($c = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), jehož signál byl $0,428 \pm 0,011$. Jednotlivá potlačení signálu vlivem roztoků dusičnanů o požadovaných koncentracích byla měřena při tomto nastavení pracovních parametrů; průtok nosného plynu byl 60 mL min^{-1} , 1 mol L^{-1} , katolyt $c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ a anolyt $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}$ protékaly rychlostí $2,5 \text{ mL min}^{-1}$. Generační proud byl nastaven na hodnotu $0,75 \text{ A}$. Získané výsledky jsou uvedeny na obr. 4.12.



Obr. 4.12: Vliv dusičnanů na stanovení selenu

$$v_{Ar} = 60 \text{ mL min}^{-1}, I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ mL min}^{-1}, c_K(\text{HCl}) = 1 \text{ mol L}^{-1}, c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol L}^{-1}, c_{Se} = 100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

Z uvedeného obr. 4.12 je patrné, že dusičnany jako interferující anionty při elektrochemickém generování selenovodíku výrazně neovlivňují dosažený signál. To bylo pozorováno i v případě chemického generování, u něhož byl předpoklad mírného vlivu.

4.3.10. Interference sodíku a vápníku

Poslední studovanou skupinou byly vybrané kationty. Ze zástupců kationtů byly pro zjištění interferenčních vlivů při generování selenovodíku vybrány dva významní zástupci a to sodné a vápenaté ionty. Byly vybrány, protože jejich výskyt na Zemi je poměrně značný, což se odráží i v jejich výskytu v pitných či povrchových vodách.

Pracovní podmínky byly stejné jako u předchozích stanovení; průtok nosného plynu byl 60,0 mL min⁻¹, katolyt c_K(HCl)= 1 mol L⁻¹ a anolyt c_A(H₂SO₄)= 2 mol L⁻¹ protékaly elektrolytickou celou rychlostí 2,5 mL min⁻¹, generační proud byl nastaven na hodnotu 0,75 A.

Z provedených interferenčních experimentů nebyl pozorován žádný vliv na potlačení signálu, a to ani při poměrně vysokých koncentracích, v rozmezí od 1 mg L⁻¹ až do 500 mg L⁻¹ u obou kationtů. Z toho vyplývá, že oba kationty neovlivňují i při vysokých hodnotách koncentrace získaný signál. Tím pádem lze provádět stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridů i ve vodách s vysokou koncentrací solí.

4.4. Porovnání interferenčních vlivů

Výsledky získané během jednotlivých experimentů jsou schematicky zobrazeny v tabulce 4.3. V této tabulce jsou uvedeny jednotlivé interferenty, jejich poměr ke studovanému analytu (selen o koncentraci 0,1 mg L⁻¹) a přípustné limity pro dané interferenty v případě pitných vod dle zákona^{22, 23}.

Tab. 4.3: Schematické shrnutí interferenčních vlivů jednotlivých interferentů při elektrochemickém generování selenovodíku

Silné zvýraznění poměru analyt/interferent představuje potlačení signálu z více než 20 %.

EcHG – ANALYT – SELEN c _{Se} = 0,1 mg L ⁻¹							
INTERFERENT	Poměr analyt / interferent						Povolený limit PV*, mg/L
Sb	10:1	2:1	1:1	---	1:10	1:100	0,005
As	10:1	2:1	1:1	1:5	1:10	1:100	0,01
Ni	10:1	2:1	1:1	1:5	1:10	1:100	0,02
Cu	10:1	2:1	1:1	1:5	1:10	1:100	1
Zn	10:1	2:1	1:1	1:5	1:10	1:100	5
Cl ⁻	1:1	1:10	1:100	1:1000	1:5000	---	100
SO ₄ ⁻²	1:1	1:10	1:100	1:1000	1:5000	---	250
NO ⁻³	1:1	1:10	1:100	1:1000	1:5000	---	50
Na ⁺	1:10	1:100	1:1000	1:5000			200
Ca ⁺²	1:10	1:100	1:1000	1:5000			40–80**

* PV = pitná voda, ** Doporučená hodnota²⁴

Z výše uvedené tabulky 4.3 a obr. 4.5 až 4.12 vyplývá, že nejvýznamnějšími interferenty jsou ostatní hydridotvorné prvky. Ze dvou studovaných zástupců této skupiny (As a Sb) byl významnější vliv pozorován u antimonu (při koncentraci antimonu 1,0 mg L⁻¹). Potlačení

signálu bylo pozorováno téměř ze 100%. Přechodné kovy (nikl, měď a zinek) potlačovaly signál velmi odlišně. Nikl již při koncentraci 50 g L^{-1} potlačoval signál z 30 % a dále tento vliv s rostoucí koncentrací stoupal až při koncentraci $10\,000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ byl signál potlačen z více než 70 %. Naopak u zinku výraznější vliv na potlačení signálu nebyl pozorován v celém rozsahu měřených koncentrací. V případě mědi byl pozorován významnější vliv, ale nižší než v případě niklu. Vybrané anionty, tj. chloridy, sírany a dusičnany neovlivňovaly signál až do nejvyšší proměřované koncentrace 500 mg L^{-1} , což je opět více než povolený limit pro pitné vody. Stanovované kationty (vápenaté a sodné) se na vlivu potlačení signálu téměř neprojevovaly.

5. ZÁVĚR

Hlavním cílem předkládané bakalářské práce bylo studium vlivu vybraných interferujících prvků (interferentů) na elektrochemické generování hydridu selenu. Pro porovnání byl studován vliv stejných interferentů při chemickém generování hydridu selenu. Všechny experimenty probíhaly v režimu kontinuální průtokové analýzy za použití křemenného atomizátoru a AAS jako detekční techniky. Před vlastním studiem vlivu vybraných interferentů byla provedena optimalizace pracovních parametrů elektrochemického generování selenovodíku za účelem dosáhnout maximální citlivosti stanovení. Získané optimální hodnoty byly použity při následných interferenčních studiích. Jako nosný plyn byl použit argon o optimální průtokové rychlosti 60,0 ml/min. Jako katolyt byla použita 1 mol L⁻¹ HCl a jako anolyt 2 mol L⁻¹ H₂SO₄, v obou případech o průtokové rychlosti 2,5 ml min⁻¹. Optimální hodnota generačního proudu byla zjištěna 0,75 A.

Za uvedených optimálních podmínek bylo provedeno kalibrační stanovení selenu a získány základní charakteristiky, jako je mez detekce (0,80 µg L⁻¹) nebo citlivost (9,5 L µg⁻¹).

Obecně bylo pozorováno, že největší interference byly způsobeny přítomností ostatních hydridotvorných prvků (antimon, arsen) společně v roztoku se studovaným analytem (selenem) a to již při poměru 1:1, kdy byl signál významně potlačen. Obecně lze z experimentů usoudit, že významnější potlačení signálu bylo pozorováno v případě antimonu (v porovnání s arsenem).

Druhou skupinou interferentů byly zástupci přechodných kovů (Cu, Zn, Ni), jejichž interferenční vliv byl různý. Měď a nikl při koncentraci 1 mg µg L⁻¹ způsobily potlačení signálu z více než 70 % při chemickém generování, u elektrochemického generování byl vliv výrazně nižší. Naopak zinek byl shledán jako relativně bezvýznamný interferent.

U vybraných zástupců předposlední skupiny interferentů (běžně se vyskytující anionty) nebyl pozorován jak v případě elektrochemického, tak i v případě chemického generování žádný významný vliv na potlačení signálu selenu. Vybranými zástupci byly sírany, chloridy a dusičnany. Nejvyšší vliv byl pozorován při chemickém generování a koncentrací chloridů 10 mg/L, kdy došlo k potlačení signálu ze 7 %. Poslední vybranou skupinou, u které byl stanovován vliv na potlačení signálu, byly kationty sodíku a vápníku. Z výsledků měření nebyl u těchto prvků zaznamenán žádný vliv na potlačení signálu během elektrochemického generování selenovodíku.

Při srovnání zjištěných dat s použitými metodami generování (elektrochemické a chemické) je patrné, že potlačení signálu je relativně podobné (výjimkou je nikl a měď).

6. LITERATURA

- ¹ J. Dědina, *Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Wiley and Sons, (2010)
- ² A. D'Ulivo, Y Chen, *Determination of cadmium in aqueous samples by vapour generation with sodium tetraethylborate(III) reagent*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 4, 319-322, (1989)
- ³ T. Matoušek, *The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 388, 763–767, (2007)
- ⁴ Gonzalez, Georgia, Ma, *Flame atomic Absorption Spectrometry*, (1997)
- ⁵ Tissue, Brian, *Introduction to Analytical Spectroscopy*, (1996-2000)
- ⁶ B.V. L'vov, *Fifty years of atomic absorption spectrometry*, Journal of Analytical Chemistry, 60, (4), 382-392, (2005), v překladu Z. A. Khimii, Journal of analytical Chemistry 60,(4), 434-446,(2005)
- ⁷ http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/AAS_HCL.html, citované dne 7.5 2012
- ⁸ J. Krofta a kol., *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II.*, VŠCHT Praha, (1997)
- ⁹ M. Ursínyová, V. Hladíková, *Stanovenie selénu v sére metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s elektrotermickou atomizáciou*, Chemické listy 92, 495-498, (1998)
- ¹⁰ I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, *Spektrometrické analytické metody I.*, Karolinum, Praha (2004)
- ¹¹ J. Dědina, D. L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, New York (1995)
- ¹² V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, *Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod*, Chemické listy 103, 652-660, (2009)
- ¹³ Kolektiv autorů, *Moderní analytické metody v geologii*, VŠCHT, Praha (2008)
- ¹⁴ R. Bye, *Generation of selenium hydride from alkaline solutions: a new concept of the hydride generation – atomic absorption technique*, Journal of Atomic Chemistry, 11, (4), 156–158, (1989)
- ¹⁵ E. M. Bem, *Determination of Selenium in the Enviroment and in Biological Material*, Enviromental Healt Perspectives, 37, 183–200, (1981)

-
- ¹⁶ J. Hraníček, V. Červený, P. Rychlovský, *Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS*, Chemické listy 102, 200–204, (2008)
- ¹⁷ J. Hraníček, V. Červený, P. Rychlovský, *Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS*, Chemické listy 104, 1196–1203, (2010)
- ¹⁸ F. Laborda, E. Bolea, J. R. Castillo, *Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15, 103–107, (2000)
- ¹⁹ G. Junková, J. Šíma, P. Rychlovský, *Interferences of selected transition and noble metals and hydride-forming elements in electrochemical hydride generation of H₂Se*, Chemical Papers 57 (3), 192–196, (2003)
- ²⁰ E. Bolea, F. Laborda, M.A. Belerra, J.R. Castillo, *Interferences in electrochemical hydride generation of hydrogen selenide*, Spectrochimica Acta Part B 56, 2347–2360, (2001)
- ²¹ J. Hraníček, Diplomová práce, UK Praha (2007)
- ²² Sbírka zákonů České republiky, vyhláška č. 252/2004 Sb.
- ²³ Sbírka zákonů České republiky, č. 274/2003 Sb., vyhláška 187/2005 Sb.
- ²⁴ Sbírka zákonů České republiky, § 3 odst. 1 zákona č. 285/2000 Sb., ve znění zákona č. 274/2003 Sb